

YR-P967  
J.P.O.A.  
Converted to US 4026933

優先権	第一国の国名	第一国の出願日	出願番号
主張	カナダ国	1974年9月20日	第222,649号
		19 年 月 日	第 号
		19 年 月 日	第 号

① 日本国特許庁  
公開特許公報



(1)  
特 許 願

特許庁長官 殿 昭和 51 年 3 月 9 日

1. 発明の名称

粒状ゴムマスターバッチの製造方法

2. 発明者

居 所 カナダ国オンタリオ州サーニア (番地なし)  
ポリサー、リミテッド内  
氏 名 デグラス、キヤメロン、エドワーズ (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 カナダ国オンタリオ州サーニア (番地なし)  
名 称 ポリサー、リミテッド

(代名) ロバート、エフ、ダイクス

国 籍 カナダ国 (ほか 名)

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電 話 (211) 3651 (代 表)  
氏 名 (6659) 赤井上 浅 村 皓 (ほか3名)

①特開昭 51-117739

④3公開日 昭51.(1976)10.16

②1特願昭 51-80708

②2出願日 昭51.(1976)3.19

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6028 40  
7202 40  
6907 57

⑤2日本分類

2511B21  
2511A111.1  
2511B2

⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>

C08L 9/00  
C08J 5/22

明 細 書

1. 発明の名称

粒状ゴムマスターバッチの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 合成ゴム状重合体ラテックスとカーボンブラックの水性混合物を調製し、ゴム状重合体とカーボンブラックを共凝固しゴム-ブラックマスターバッチを形成させ、ゴム-ブラックマスターバッチをハロゲン化剤で処理し、この処理ゴム-ブラックマスターバッチに相溶性可塑剤を加え、この可塑剤を処理ゴム-ブラックマスターバッチに吸収させて、粒状のゴム-ブラック-可塑剤マスターバッチを得ることを特徴とする乳化重合合成ゴム、カーボンブラック及び相溶性可塑剤の粒状ゴムマスターバッチの製造方法。

(2) 合成ゴム状重合体が、ブタジエン-スチレンゴム及びポリブタジエンゴムから選ばれ、相溶性可塑剤が炭化水素油でありそしてゴム状重合体100重量部当たり約5乃至100重量部の量で加えられ、そしてカーボンブラックがゴム状重合体

100重量部当たり約10乃至約120重量部の量で加えられることを特徴とする上記1項の方法。

(3) ハロゲン化剤が、臭素、臭素水、塩素、塩素水、二硫化塩素、ナトリウムハイポプロマイト、ナトリウムハイポクロライト、カリウムハイポクロライト及びカリウムハイポプロマイトから選ばれる臭素化剤又は塩素化剤であることを特徴とする上記2項の方法。

(4) ゴム状重合体が、ゴム状重合体100重量部当たり約1乃至約5重量部のハロゲンが存在する範囲にハロゲン化されることを特徴とする上記3項の方法。

(5) ゴム状重合体がスチレン-ブタジエンゴウであり、相溶性可塑剤がゴム状重合体100重量部当たり約10乃至約75重量部の量で存在する炭化水素油であり、カーボンブラックがゴム状重合体100重量部当たり約30乃至約90重量部の量で存在し、ハロゲン化剤が臭素水又は塩素水でありそしてハロゲンがゴム状重合体100重量部当たり1.5乃至3重量部でゴム状重合体中に存在するこ

とを特徴とする上記1項の方法。

(6) ゴム状重合体がブタジエン-アクリロニトリルゴムであり、相溶性可塑剤が、フタル酸のエステル類、脂肪族のエステル類、ポリエーテル類、ポリチオエーテル類及び構造のエステル類から選ばれる弾性化合物であり、そしてゴム状重合体の100重量部当り約5乃至約50重量部の量で加えられ、そしてカーボンブラックがゴム状重合体100重量部当り約30乃至約100重量部の量で存在するフアーネスブラック、及びゴム状重合体100重量部当り約50乃至約150重量部の量で存在するサーマルブラックから選ばれることを特徴とする上記1項の方法。

(7) ハロゲン化剤が臭素、臭素水、塩素、塩素水、二酸化塩素、ナトリウムハイポプロマイト、ナトリウムハイポクロライト、カリウムハイポプロマイト及びカリウムハイポクロライトから選ばれる臭素化剤又は塩素化剤でありそしてゴム状重合体がゴム状重合体100重量部当り約1乃至5重量部でハロゲンが存在する範囲にハロゲン化される

ことを特徴とする上記6項の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、補強及び可塑化された合成ゴム配合物及びかかる配合物の製造方法に関する。更に本発明は、特にカーボンブラックで補強されそして相溶性可塑剤、特に油で伸展された合成ゴム配合物の製造方法に関する。

ゴム形成性単量体を水性エマルジョン中で重合し、このラテックスマスターバッチにカーボンブラックを加え、そして次にゴムとブラックを硬化しブラックマスターバッチを形成することによつてゴムマスターバッチを製造することは通常のプラクティスである。油の如き可塑剤を合成ゴムに、ラテックス又は乾燥ゴム-ブラック混合物のいずれかに加えオイル-ブラックマスターバッチを形成することも同様に普通のプラクティスである。このオイルブラックマスターバッチは次に種々の知られた成分と配合され、成型されそしてキュアされた有用なゴム製品が形成される。

物理的性質及び外観では、オイルブラックマ

スターバッチゴムは輸送及び取扱いに不便な非粒状、ゴム物質である。かくしてこれは普通ゴム製造業者から配合業者に約70ポンド重量のバールで輸送され、各バールは貯蔵及び輸送中互いに接觸することを防ぐために別々に包装される。粒状の如き取扱い容易な形の生成物が入手できることは、配合に必要な重量を得るためのバールの切断作業を省略することができる。従来技術のこれらのマスターバッチはブラックの良好な分散を得るために配合者による更に追加の混合に処されなければならない。かかる混合の程度を減らすことができることが有利であろう。

本発明は、小さな本質的に分離粒子から成るゴム-ブラック-可塑剤マスターバッチが得られる方法を提議する。これは、合成ゴムラテックスとカーボンブラックを混合し、混合物を硬化し、この硬化固体をハロゲン化剤で処理し、そして次に可塑剤をこのハロゲン化固体と混合し最終マスターバッチを得ることによつて達成される。

かくして本発明に従えば、

合成ゴム重合体ラテックスとカーボンブラックの水性混合物を調製し、

重合体とカーボンブラックを共硬化しゴム-ブラックマスターバッチを形成し、

ゴム-ブラックマスターバッチをハロゲン化剤で処理し、

相溶性可塑剤を処理ゴム-ブラックマスターバッチに加え、

そして可塑剤を処理ゴム-ブラックマスターバッチに吸収させ粒状のゴム-ブラック-可塑剤マスターバッチを得る

逐次段階から成る、乳化重合合成ゴム、カーボンブラック及び相溶性可塑剤の粒状ゴムマスターバッチの製造方法が提供される。

本発明方法の一態様に於いては、カーボンブラックの水分散液が、ゴム状重合体の中で調製される水性重合ラテックスに加えられる。次にラテックスが例えばブライン及び暖で高速度攪拌下に共硬化される。こうしてゴム-ブラックマスターバッチが粒状で得られる。次にこのマスターバツ

チはハロゲン化剤で処理される。ハロゲン化マスターバッチは次に、実質的にすべての可塑剤がゴム-ブラックマスターバッチに吸収され粒状のゴム-ブラック-可塑剤マスターバッチを与えるまで、ゆつくりした乃至緩やかな攪拌条件下に可塑剤、好ましくは炭化水素油と混合される。可塑剤のゴム-ブラックマスターバッチによる吸収の間用いられる攪拌度は、成分が互いに混合されるがしかし攪拌による剪断の条件は粒子を変形させないように充分低い如くであるべきである。この攪拌度は吸収方法の間変つてよい。所望によつては他の配合剤及びキュア剤をこの段階で油と一緒に加えることができ、これによつて全く配合及びキュア操作を簡略化することができる。

ゴム-ブラック混合物を凝固する方法は、乳化集合ゴムに用いられる薬界によく知られているものを言ひ、これらの方法は、凝固剤として硫酸又は塩酸の水溶液、硫酸又は塩酸と一緒の塩化ナトリウムの如き無機塩の混合物、又は塩化カルシウム、硫酸アルミニウム又は硫酸マグネシウムの如

き無機塩を用いることを含む。同様に、凝固法としてゴム-ブラック混合物が任意に存在する無機塩と共に硫酸又は塩酸の助けで、ゴム100重量部当たり約1重量部までのリグニンの存在下に凝固される方法が含まれる。

本発明の重要な特徴は、ゴム-ブラックマスターバッチがハロゲン化剤で処理された後にのみ油がゴム-ブラックマスターバッチに加えられることである。本発明を特定の理論の操作に限定しようとするものでないが、ハロゲン化剤はゴム-ブラック粒子の表面に硬化作用を有し、そして続く油の添加時粒子の合着又は集合を防ぐようである。合着又は集合による粒子の破壊を生ずることなしに、可塑剤がゴム-ブラックマスターバッチ粒子と混合されることは最も予想外のことである。

本発明方法によつて得られる自由流動性の粒状油展ゴム組成物を与える利点は自明である。この物質は空気流動滑によつて運搬され、容易に正確に秤量され、容易に取扱われそして他の材料と容易に混合される。しかし、本発明の生成物はもう

一つの予想外の利点を示すことが判つた。これは、工場でゴムを成型及びキュアすることに先立つて混合が起る他の標準配合及びキュア成分とこれらの生成物を混合するときのエネルギー必要量である。成分の必要な緊密な混合物を調製するために、本発明に従う組成物を標準配合及びキュア成分と標準混合装置（パンバリーミキサー、二本ロールミル、等）中で混合すると、他の方法で調製される類似のオイル-ブラック-ゴム配合物に比較して、必要なエネルギーが著しく低下することが意外なことに判つた。これは更に特定の実施例で以下に示す。オイル-ブラックマスターバッチの工場での混合のためのエネルギー必要量は普通高い。成分の良好な、均一な分散は最適加硫物特性を得るために達成されるべきであるが、しかしオイル-カーボンブラックマスターバッチ中のカーボンブラックは普通充分分散されない。かくして良好な分散は、普通工場での激しい混合で達成されなければならない。

本方法の好ましい態様に於いては、カーボン

ブラックは一種又はそれ以上の石炭又は同様の乳化剤で水中分散体につくられ、そして次にこのブラック分散体はゴムラテックスに加えられそしてこれと混合される。これはブラックマスターバッチの製造に用いられる知られた方法に従う。しかし、ここで実施される如きカーボンブラックとラテックスのブレンドに於いては、このブラック分散体が充分な乳化石炭を含有することを確認することが重要である。一方、ブラック分散体をラテックスと混合するとき、ゴムラテックスからの石炭がカーボンブラックに移行し、不安定な重合体ラテックスを発生しそして重合体の早期凝固を生じさせる危険がある。更に、カーボンブラック分散体中の石炭又は乳化剤の存在は、実施者が約15重量部まで又はそれ以上のカーボンブラックの濃度を用いることを可能にしそして続くゴム相中のカーボンブラックの良好な分散に寄与する比較的小粒径集合体で（ブラックが水に分散されるときはより大粒径集合体のみが存在するが）ブラックを存在せしめる。この最終マスターバッチは普通よ

り高い水準の石炭又は乳化剤残留物を含有し、これはキユア遅延剤として作用する。これらの残留物についての適した許容量、必要ならキユア処方中存在するキユア剤の量及び／又は種類を少し調整することによつてつくられる。

本発明の方法は、一般に合成ゴムを含有するすべての乳化重合ジオレフィン炭化水素に適用される。しかしこれは、可塑剤が石油炭化水素油である合成ゴム、即ちジオレフィン炭化水素がブタジエンであるブタジエン-スチレンゴム(SBR)、乳化ポリブタジエンゴム等の種類に最良の用途がある。これは同様に、ジオクチルフタレートのような物質で可塑化されるブタジエン-アクリロニトリルゴム(NBR)の如き粒状耐油性ゴムの調製にも有用である。

本発明の方法に於いては、可塑剤が炭化水素油でありそして合成ゴムがSBRであるときは、用いられる油の種類はナフテン系及び芳香族系油である伸張SBRに普通用いられるものを言ひ。パラフィン系油は一般に除かれる。この油はASTM

D 2 2 2 6 - 7 0 に記載されている如き石油伸張油に包含され、そして工業界に知られているナフテン系、芳香族系及び高芳香族系油として記載されている。芳香族系油は高粘度である傾向がある。かくしてこれらが本発明方法に用いられるときは、ナフテン系油についてみられるより遅い速度の重合体への収収を示す。これは粘度を低下するために加増することによつて克服することができる。この油は炭素ハロゲン化ゴム-ブラック混合物又は水性ハロゲン化ゴム-ブラック混合物に加えられる。

本発明に於ける用途に意図される油の量は、一般に油展ゴムを調製するのに普通用いられるものに従う。かくしてそれらは100重量部のゴム状重合体当たり約5乃至約100重量部、好ましくは100重量部重合体当たり約10乃至約75重量部から成っている。大部分の油が普通マスターバッチにその製造業者によつて加えられるが、追加量が他の配合成分及びキユア剤との工場に於ける混合時に加えられる。

同様に本発明方法に於いてゴムと混合される補強カーボンブラックの量及び種類は、一般に普通の合成ゴム製造方法に従う。SBR及び乳化ポリブタジエンゴムと一緒の用途には、ブラックの量は好適には100重量部のゴム状重合体当たり約10乃至約120重量部、そして100重量部のゴム状重合体当たり約30乃至約90重量部である。加えられるカーボンブラックの種類は当業者によく知られているものでありそしてハイストラクチャー、高補強ファーンエスブラックを含むすべてのファーンエスブラックである。

ブタジエン-アクリロニトリルゴムについては、可塑剤はフタル酸のエステル、例えばアルキル基が4乃至12炭素原子を含む例えばジ-オクチルフタレート、ジ-ブチルフタレート及びブチルオクチルフタレート、脂肪酸のエステル、例えばブチルオレート、ジブチルセバケート、ジオクチルアジペート、ポリエーテル類及びポリチオエーテル類、及び燐酸のエステル、例えばトリ-クレジルホスフェートによつて代表される極性化合

物である。ブタジエン-アクリロニトリルゴムに用いられるべきかかる可塑剤の量は、好ましくは100重量部のゴム当たり5乃至約50重量部である。カーボンブラックの種類はブタジエン-アクリロニトリルゴムの配合に普通に用いられるものでありそしてサーマル及びファーンエスプロセスによつてつくられるカーボンブラックを含む。ブタジエン-アクリロニトリルゴムに用いられるファーンエスブラックは、好ましくは100重量部のゴム当たり約30乃至約100重量部、最も好ましくは約50乃至約90重量部の量で用いられる。ブタジエン-アクリロニトリルゴムと一緒に用いられるサーマルブラックは、高い量で、即ち100重量部のゴム当たり約50乃至約150重量部の量で、そして好ましくは100重量部のゴム当たり約75乃至約125重量部の量で用いられる。

前記した如く、本発明方法に於けるハロゲン化段階は、カーボンブラックの重合体への添加後にしかし可塑剤の添加前に起る。オイル-ブラックマスターバッチをつくるための以前の標準製造万

法に於いては、ゴムラテックス、カーボンブラック分散液及び油が凝固前直接一緒に混合され、そして混合物が次に凝固される。結果は、以前参照した劣つたブラック分散を有しそして容易に塊化する生成物である。ブラックマスターバッチが調製されるとき、ラテックスから回収されるゴム-カーボンブラックは粒状であり、しかし全く油の添加は粒子の含着又は塊状化を起すか又は少なくとも例えば包装時のように僅かの圧力下に於ける如き生成物に粒子を含着させる。本発明に従う油を添加することに先立つこのゴム-カーボンブラック配合物のハロゲン化剤での処理は、大幅にこの含着を防ぎ、そしてこの配合物をその粒状形態に保持させる。

本発明に於けるハロゲン化剤として、選ばれた反応条件下に制御し得る方法で合成重合体を臭素化又は塩素化するのに有効な反応剤のいずれもが実質的に用いられる。液状又は気体状物質、又はゴムを実質的な範囲で溶解しない溶媒中の通したハロゲン化剤の溶液を用いることができる。好ま

しい臭素化及び塩素化剤は、臭素、臭素水、塩素、塩素水、二酸化塩素、ナトリウム又はカリウムハイポクロライト又はハイポプロマイトである。最も好ましいものは、それらの取扱いの容易さ、経済性及び不飽和ゴム重合体との反応の便宜的な速度の理由で、臭素水及び塩素水である。

ハロゲン化反応が効果ある条件は、適当な程度までのハロゲン化が得られる限り、臨界的でないようである。かかる条件は現実の場合で選ぶことができ、そして用いられるハロゲン化剤及び反応の望ましい速度に依存する。適した反応温度は約室温（即ち約20℃）から約70℃までである。適した反応圧力は約大気圧から約50 psiまでである。この反応時間は約5秒から約1時間まででよい。本発明の用途のためのこの最も好ましいハロゲン化剤を用いて、単に臭素水又は塩素水でのゴム状重合体組成物の処理によつて、反応は室温で有利に起る。このハロゲン化度は、勿論このハロゲン濃度又は反応時間を変えることによつて変えることができる。

本発明に従うハロゲン化の好ましい範囲は、合成ゴム状重合体100重量部中に存在するハロゲン約0.75乃至約5重量部、そして最も好ましくは約1.5乃至3重量部である。かかる量のハロゲンの存在は、ゴム状重合体のキュア特性に目立つた特性を与えないようである。

本発明を以下の特定の例で更に記載する。

#### 実施例 1

B B Rラテックスをカーボンブラックの水性分散液とそして他の配合成分と混合し、凝固し、臭素水と処理しそして次に油と混合した。

用いられるB B Rは、約75重量部ブタジエンと25重量部スチレンのゴム状共重合体、ムーニ粘度（ML-4、202 F）約140であつた。このゴムは、単量体の乳化重合によつて得られる如き、その水性ラテックス状で用いた。ゴムを基準にして約1.5重量部の混合ジ-アリール-p-フェニレンジアミン酸化防止剤で安定化された、用いたこの454 gのラテックスは、約100 gのゴム固形分を含有した。

50 gの高アプレージョンフアーネスカーボンブラックを170 mlの水に加え、5 gの不純化ロジン酸のナトリウム塩（乳化剤）を含有する85 mlの水溶液を加え、攪いて水中10 gステアリン酸亜鉛の40 ml分散液を加え、全体を高速ミキサー中でよく混合しカーボンブラックの水分散体を得た。この分散体に水酸化ナトリウムの10 g水溶液5 mlを加えた。この分散体を次に室温で上記ラテックスに加えたが、得られるゴム-ブラック分散体は100 gゴム固形分当り50 gのカーボンブラックを含有した。

凝固容器中に670 gの蒸留水当り14 gのNaClを含有する1055 mlの塩溶液をいれた。約60℃の温度に昇温しそして維持するために、この溶液に生蒸気を注入した。3.3 gの硫酸、663 gの蒸留水、及び41.5 g塩化ナトリウム塩を混合することによつて酸溶液を調製した。凝固容器中のこの溶液を、酸溶液を加えることによつて約4のpHに調整した。約60℃の温度及び4のpHに保ちながら全体を激しい攪拌に処しながら、

ゴム-ブラック分散体及び緩溶液をゆつくり凝固容器中の溶液に加えた。このゴム-ブラック分散体の添加完了後30分間これらの条件を維持した。凝固固体を回収し、水洗しそして循環空気中で乾燥した。この生成物は概ね球状粒子の形であつた。

上記の混合及び凝固を更にもう一つのバッチラテックスについて繰り返しもう一つのコンパウンド試料を得た。乾燥後、この二つの試料を混合し約300gの生成物Iを得た。この生成物Iは、親指と人指し指の間で圧することによつて容易に塊状になり、即ちこれはその粒状を保持しなかつた。この性質は長時間放置しても変らなかつた。

この生成物の一部を次に臭素水で処理することによつてハロゲン化した。1gの臭素を含有する水500ml中で50g試料(約33.3g配合体を含む)をゆるやかに攪拌した。約2分間で水相は無色となり、生成物をろ過し、そして60℃で空气中で乾燥した。かくして得られたこの生成物IIは配合体-ブラック配合物100部当り約2部臭素を含有した。この生成物IIは一般に球状、粒

状形を保持した。

次に、この臭素化ゴム生成物IIの3g試料を1g硬化水系油中攪拌することによつて油展した。この生成物IIを小さなガラスジャー中にいれ、ナフテン系油を加えそして全体をスパチュラでゆつくり混合した。粒子は次分間で油を吸収し、そして一緒に粘着する傾向を示さなかつた。得られた粒子は乾燥しておりそして自由流動性であつた。

この油展生成物IIのある量を小さなガラスジャーにいれそしてアルミニウム棒をこの生成物の上に吸着荷重をかけた。この荷重は1.6 psiに等しくした。荷重下24時間後、粒子は一緒にからまつたがしかし受るだけでもとの粒子に容易に崩壊した。

3gの生成物II及び1gの油を用いる可成の油展実験を、萘芳香族油を用いて実施した。この油のかさ粘度はナフテン系油のそれより高い。上記と同じ方法を用いて、油が約15分間内に吸着され、上記の如き荷重下におかれるとからみつくがしかし容易にもとの粒子に崩壊する粒状生成物を

与えることが利つた。油と生成物IIの混合物が約100℃に加熱され、それによつて油の粘度を低下すると、油は約5乃至10分のより短い時間で吸収された。

この油展生成物IIは粒状形でありそして表面油の目にみえる効果を有さず、事実粒子は全く乾燥しているようである。

非臭素化ゴム生成物Iの3g試料を同様にして油と混合されると、塊化が直ちに起り、そして生成物の粒状形状を失つた。

## 実施例2

殆んど実施例1記載の如くして、ブラック-ゴムBBRマスターバッチを調製し、凝固し、臭素水でハロゲン化しそして油と混合した。次に標準ゴム配合成分で組成物を配合し、そして配合用に必要な混合エネルギーを測定した。これを、本発明に従つて調製されたものでない標準マスターバッチを配合するのに必要なエネルギーと比較した。

配合エネルギー必要量は、押出ヘッドをもつプラベンダー-プラスチックコーダー中配合することによ

つて測定した。この押出ヘッドは、 $\frac{1}{8}$ インチ口径をもつパーレル、10/1の長さ/直径比及び2:1の圧縮比を有した。このパーレルは循環油で加熱されそして約80℃に保持した。用いたダイは $\frac{1}{8}$ インチ直径の円状のものであつた。このダイ部は電気的に加熱されそして約70℃に保持した。この実験では、押出機スクリューは50rpmで駆動した。このゴム組成物及び配合成分を最初一番に送り、そして次に上記条件下にプラベンダーを通して繰り返し押出した。

混合中消費される断エネルギー/gが、プラベンダーチャートから直接得られる平均トルク、 $\eta$ -mの読み、押出しの合計時間、押出される配合物の重量及び押出機の駆動シャフトの速度から測定される。次に配合物の混合エネルギー/gは、式

$$\frac{2\pi G r t}{W}$$

(ただしGは平均トルク、kg-mのチャート読みであり、rは駆動シャフトの速度、回転/分であ

り、 $t$ は押し出し時間、 $W$ は押し出される重量 $g$ である)によつて与えられる。

普通加硫物特性を得るために必要なエネルギー必要量の試験として、プラベンダーを遊っている各通路からの部分を成型し、 $145^{\circ}\text{C}$ で50分加熱することによつてキュアしそして普通の方法で応力/歪特性を測定した。

本発明に従う配合物を、実施例1に記載された如く安定化した同じSBR重合体ラテックスから調製した。カーボンブラックの水分散液を調製し、そして75g固体ブラックを含有する465gのカーボンブラック分散液を、100gのゴム固形分を含有する480gのペースSBRラテックスに加えた。約4の $\mu$ で塩及び硫黄を用いて硬化を行なつた。この硬化物は約1-2mm直径の分離された実質的に球状の粒子から成る。かかる硬化物を二つ続けて行ないそして生成物を組合せ、191gの重合体を含有する335g乾燥重量の組成物を得た。

ハロゲン化のために、この生成物を大容器中

2500ccの水と一緒に攪拌した。2.08重量%の臭素を含有する184ccの臭素水溶液の形で2phrの臭素を加えた。5分後、攪拌を停止し、そして水は澄澄でそして無色であつた。次に攪拌を再び開始し、そして50phr(96g)の高芳香族油を次第に加えた。完全な混合後、攪拌を停止し、そして配合物を一夜放置した。翌朝水はきれいでありそして浮遊マスターバッチ粒子は非吸収油がなく分離していた。これは、湿潤クラム上の油の吸収速度が充分遅いが、油を実施例1に於ける如き乾燥クラムにと同様に湿潤ハロゲン化クラムに加えることができることを示す。

対照例のために、同じ量の結合ブタジエン及びスチレンのSBR、カーボンブラック及び油を有する市販のSBR油ブラックマスターバッチを実験配合物として用いたが、しかしハロゲン化を行なわなかつた。この対照例材料を実験組成物と同じ物理的条件にもつていくために、この対照配合物を小片に粉碎した。この粉碎は約1/4インチ大の不規則片を生成させるアルパイングラインダー

で行なつた。

この実験配合物及び対照配合物は共に標準ゴム配合成分及びキュア剤と混合した。これはペレットコンパウンドを種々の配合成分と振ることによつて行なつた。次にこの混合を上記の如くプラベンダーで完結させた。各配合物について採用した配合レシピは以下の如くとした。

SBR 重合体	}	マスターバッチ	100	重量部
油			50	"
カーボンブラック			75	"
NBB ステアリン酸			1.5	"
NBB 酸化亜鉛			3	"
NBB N-三級-ブチル-2- ベンゾチアゾールスルフェンアミド			1.25	"
NBB 硫黄			1.75	"

実験配合物及び対照配合物は共にプラベンダー押し出機に繰り返し通し、そして各々の通過後配合物の一部を成型し、加熱キュアしそして応力/歪特性を試験した。加硫物の最大抗張力は、配合物と配合成分との適ましい完全なそして元分を混合

の指標である。

実験配合物は、78kg-M/gの混合時累積エネルギー消費に相当するプラベンダー押し出機の値が二回通過後に $178\text{ kg/cm}^2$ の最大抗張力の加硫物を与えたことが判つた。この抗張力はプラベンダーの3乃至10回目通過の各々についての最大である。対照試料は、プラベンダーの2回通過後(累積エネルギー消費80kg-M/g)その約87%に達したのみで、そしてその最大抗張力を達成するには8回のかかる通過(累積エネルギー264kg-M/g)を必要とした。

### 実施例3

実施例1に記載した如きSBR-ブラックマスターバッチを調製しそしてブライントと喉で硬化し、約1mm径の粒状のコアユラム約700gを得た。この湿潤硬化物の一部を洗滌後実施例1に記載した如く臭素水として2phrの臭素と反応した。

35gの臭素化マスターバッチを容器にいれ、水を加え400ccとしそしてこの混合物を80°Cに加熱した。

この混合物をマグネツクスターラーで攪拌した。10gの高芳炭油(50 phr)を1分間に互つて加え、そして攪拌を更に5分間続けた。マスターバッチ粒状物の凝集は観察されなかつた。この混合物を次にスクリーンに注ぎ粒状物を分離し、そして生成物を60℃で乾燥した。乾燥重量は45gであり、すべての油が吸収されたことを示し、生成物はその初期粒状形を保つた。この実験は、高温でより早い速度の油の吸収を得ることができることを示している。

#### 実施例 4

この実施例ではブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムのブラック-ゴムマスターバッチを調製しそして本発明の方法に用いた。このマスターバッチを臭素水との処理によつてハロゲン化し、そして次にジオクチルフタレート可塑剤を加えた。

50gのカーボンブラック、30gのダウフラス2A1(商標)乳化剤の5%水溶液、3.3gの10%水性水酸化ナトリウム溶液及び250gの水を一様に混合することによつて、BRPカーボ

5.5gのこのハロゲン化生成物IVを次に0.8g(40 phr)のジオクチルフタレート可塑剤と混合し、そしてスパチュラで攪拌した。この粒子は可塑剤吸収後もその初期形状を維持した。

対照例として、3.5g部分の生成物IIIを、ハロゲン化生成物でと同じ様にスパチュラで攪拌することによつて、次に0.8g(40 phr)のジオクチルフタレート可塑剤と混合した。この場合、しかし、粒子は数分以内で一つの塊に凝固した。

#### 実施例 5

BRラテックスを高アプレージョンファースカーボンブラックの水分散液と混合し、100gのゴム固形分当り50gのカーボンブラックを含有するゴム-ブラックを製造したが、このラテックス、カーボンブラック分散液及び混合プロセスは実施例1に記載した如くである。この分散液は実施例1に記載した如く塩化ナトリウム溶液及び酸で凝固し、概ね球状粒子形状の固形ゴム-ブラックマスターバッチを得た。

0.365重量%の塩素を含有する塩素水を得る

の水分散液を調製した。この分散液は、ワーリグプレレンダー中充分な攪拌によつて調製した。次にこれを、2, 2'-メチレン-ビス-4-メチル-6-ノニルフエノールの25%水分散液4gで安定化されたブタジエン(66 wt.%) - アクリロニトリル(34 wt.%) ゴム共重合体の水性ラテックス310gに加えた。このラテックスは21.15%の固形分含量を有した。

この混合物は、これを71℃で3gの水中の5g塩化カルシウムの溶液にゆつくり加えることによつて凝固した。凝固固形分を回収し、水洗しそして循環空気中乾燥した。この生成物IIIは概ね球状の粒子状態であつた。

生成物IIIの17.5g部分を100ml水と一緒に容器にいれ、そして10mlの2wt.%臭素水溶液を加えた。混合物を5分間攪拌し、そして次に生成物を濾紙に通しそして空气中60℃で乾燥した。かくして得た生成物IVは重合体100部当り約2部の臭素を含有した。生成物IVはその概して球状の粒子形状を維持した。

ために、塩素ガスを蒸留水に攪拌しながら室温で30分間泡気することによつて塩素水を調製した。

15gの粒状ゴム-ブラックマスターバッチを200ml水と一緒に容器にいれ、そして混合物を攪拌した。ゴム100部当り1.46重量部塩素を含有する塩素水40mlを混合しそして攪拌を5分間続けた。粒状生成物を濾紙に通し、そして140Fで空気流中乾燥した。

3gの乾燥生成物を小容器にいれ、そして1gのナフテン系炭化水素油をこの容器に加えたが、この量は100部のゴム当り50部の油を構成する。この混合物はスパチュラで攪拌した。粒状物はそれらの粒状の性質を保持し、そして油は5分以内に吸収された。

平行して、塩素水で処理しなかつた対照実験、3gの同じゴム-ブラック粒状マスターバッチを同様の容器にいれ、そして1gの同じナフテン系炭化水素油と一緒に攪拌した。数分以内に、粒子は一層にからみ、そして生成物の粒状特性を失なつた。

## 実施例 6

この実験では、SBRゴムラテックスをラテックス状でカーボンブラックと混合し、リグニン酸ナトリウムを用いて塩のない処方で凝固し、そして得た粒状マスターバッチを臭素水で反応しそして次に油展した。

以下の成分をワーリングブレンダー中5分間混合することによつて高アブレーションフアーネスブラックの水分散液を調製した。

高アブレーションカーボンブラック	40g
10%水性水酸化ナトリウム溶液	2g
水	158g
不均化ロジン酸石鹸	67g

(5%水溶液)

安定な粒状カーボンブラック分散液をかくして得た。この分散液を、294g SBRラテックス(18.2%固形分、約75%重合ブタジエン及び約25%重合スチレン)及び3.2gのリグニン酸ナトリウム溶液(10.45%固形分)の混合物に加えた。

10gの硫酸ナトリウムを1600ml蒸留水に溶解することによつてセラムを調製した。温度を蒸気で140°Fに調整し、そして0.5%硫酸溶液の添加によつてpHを3に調整した。ラテックス-カーボンブラック分散液をセラムに連続的に攪拌しながらゆつくり加え、それによつて約2-5mm径の粒子を有する粒状凝固物を得た。生成物を水で2度洗滌した。

46.7g部分の凝結クラムを追加の水と一緒に容器にいれ、そして40mlの2wt.%臭素水溶液を加えた。水相が無色になるまで混合物を攪拌した。生成物を濾に通しそして140°Fで空気流中乾燥した。17.5gの乾燥粒状臭素化生成物を得器中5gのナフテン系油と混合した。一夜放置後、油は完全に吸収された。粒状物は表面粘着がなくそしてその粒状を保持した。

代理人 浅 村 皓  
外 3 名

## 5. 添付書類の目録

(1) 願 書 本	1通	(4) 委任状及其の訳文	各1通
(2) 明 細 書	1通	(5) 優先権証明書及其の訳文	1通
(3) 特 許 状	1通	(6) 特 許 状	1通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発 明 者

居 所 カナダ国オンタリオ州サーニア (番地なし)  
ポリマー、リミテッド内

氏 名 エルハルト、フィツシャー

## (2) 出 願 人

## (3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名 (7204) 弁理士 浅 村 肇  
居 所 同 所  
氏 名 (6926) 弁理士 寺 崎 孝 一  
居 所 同 所  
氏 名 (6772) 弁理士 西 立 人